

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

10/509877

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 octobre 2003 (09.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/083007 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C09K
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00994
- (22) Date de dépôt international : 31 mars 2003 (31.03.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
02/04071 2 avril 2002 (02.04.2002) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHODIA CONSUMER SPECIALTIES LTD** [GB/GB]; Oak House, Reeds Crescent, WATFORD WD24 4QP (GB).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **LEITE, Lorraine** [FR/FR]; 26, Rue Alphonse Penaud, F-75020 PARIS (FR).
- (74) Mandataire : **ANDRIEU, Isabelle; RHODIA SERVICES**, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SELF-HEATING COMPOSITION BASED ON ORTHOPHOSPHORIC ACID IMPREGNATED INTO A HIGHLY POROUS MINERAL OXIDE, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) Titre : COMPOSITION AUTO-CHAUFFANTE A BASE D'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE IMPREGNE SUR UN OXYDE MINERAL DE GRANDE POROSITE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION

(57) Abstract: The invention relates to a self-heating composition based on orthophosphoric acid which is impregnated into a highly porous mineral oxide. The invention also relates to a method for producing said composition and to the use of the same for heating drinks and various foods without using an external energy source.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition auto-chauffante à base d'acide orthophosphorique imprégné sur un oxyde minéral de grande porosité, son procédé de préparation et son utilisation pour chauffer des boissons et des aliments divers sans apport d'une source d'énergie extérieure.



WO 03/083007 A2

DT09 Rec'd PCT/PTO 04 OCT 2004

5 **Composition auto-chauffante à base d'acide orthophosphorique
imprégné sur un oxyde minéral de grande porosité, son procédé de
préparation et son utilisation**

10 La présente invention concerne une composition auto-chauffante à base
d'acide orthophosphorique imprégné sur un oxyde minéral de grande porosité,
son procédé de préparation et son utilisation pour chauffer des boissons et
des aliments divers sans apport d'une source d'énergie extérieure.

15 La présente invention concerne également une source de chaleur qui peut être
utilisée dans un dispositif chauffant portable pour chauffer de la nourriture ou
des boissons.

20 Les sources de chaleur employées dans un tel dispositif sont des
compositions auto-chauffantes qui peuvent être stockées pour de longues
périodes et qui sont activées par l'ajout d'une solution aqueuse comme par
exemple de l'eau.

25 Cette source de chaleur ne doit pas présenter de danger pour l'utilisateur au
cours de son stockage, de son transport ou pendant son activation.

Elle doit être pratique à utiliser, avoir un poids et un volume le plus petit
possible tout en générant suffisamment de chaleur pour les différentes
applications pour lesquelles elle est prévue.

30 Un nombre considérable de sources de chaleur aptes au transport et en
particulier pour des applications concernant la nourriture sont connues.

35 Cependant, les matériaux utilisés jusqu'ici présentent des inconvénients tels
que la formation de produits inflammables et/ou toxiques qui sont
potentiellement dangereux et qui nécessitent donc des précautions
particulières pour leur mise en oeuvre, ou bien une insuffisance d'efficacité qui
nécessite l'utilisation d'un volume et d'un poids de matériau plus important.

Ainsi, US 3,079,911 décrit l'utilisation d'une composition exothermique activée par addition d'eau comprenant un mélange de sulfate de cuivre, aluminium, chlorure de potassium et sulfate de calcium. Cependant la réaction de ce mélange conduit à la production de gaz qui peuvent être inflammables ou corrosifs.

US 4,809,673 décrit l'hydratation de l'oxyde de calcium pour générer de la chaleur. L'inconvénient de ce système et le manque d'efficacité dans la production de chaleur et la faible densité de cette poudre qui nécessite donc l'utilisation d'un grand volume d'oxyde de calcium.

US 4,753,085 décrit l'utilisation de soude et d'acide chlorhydrique qui produit une grande quantité de chaleur mais qui nécessite la manipulation dangereuse d'acide chlorhydrique qui est un acide fort.

US 5,935,486 décrit l'utilisation d'un anhydride d'acide et en particulier de P_2O_5 et d'une base anhydride et en particulier de CaO qui produisent de la chaleur par leur réaction d'hydratation d'une part et par la réaction de neutralisation entre les produits hydratés obtenus d'autre part.

Cependant l'utilisation d'un anhydride d'acide et en particulier de P_2O_5 qui est décrit comme préféré présente des inconvénients. En effet, ce produit est très sensible aux traces d'humidité et nécessite lors de sa mise en œuvre des précautions particulières tel qu'un enrobage des particules de P_2O_5 dans de l'huile, ce qui complique la préparation du système auto-chauffant d'une part, et qui nuit à l'efficacité du matériau car les réactions d'hydratation de P_2O_5 et la réaction de neutralisation des produits hydratés de P_2O_5 avec les produits basiques hydratés ne seront pas totales en raison de la difficulté d'accès du P_2O_5 enrobé.

Le besoin existait de trouver un matériau auto-chauffant efficace, plus facile à mettre en oeuvre et qui ne génère pas de produits toxiques ou néfastes pour l'environnement.

Ce besoin et d'autres sont satisfaits par la présentation invention qui a en effet pour objet une composition auto-chauffante comprenant un mélange d'une poudre obtenue par l'imprégnation à sec d'un oxyde minéral de grande

porosité par une quantité suffisante d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) suivie d'un séchage avec une poudre d'anhydride basique.

5 Par anhydride basique on entend au sens de la présente invention des oxydes basiques partiellement hydratés comme par exemple l'oxyde de calcium au grade commercial (CaO) bien connu pour contenir des hydroxydes de calcium. D'autres exemples d'anhydrides basiques sont par exemple des oxydes de métaux tels que le lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, magnésium, strontium, et barium. On peut citer en particulier parmi ces oxydes Li_2O , Na_2O ,
10 K_2O , Rb_2O , Cs_2O , MgO , CaO , SrO et BaO .

L'oxyde de calcium (CaO) est l'anhydride basique préféré.

15 La chaleur est produite par l'hydratation de l'anhydride basique et par la réaction de neutralisation entre le produit basique hydraté obtenu et l'acide orthophosphorique utilisé.

20 De manière préférentielle, on utilise des proportions telles en H_3PO_4 et en anhydride basique de départ que la réaction de neutralisation s'effectue de manière la plus complète possible, c'est à dire dans des quantités proches des quantités stoechiométriques. Ceci permet en effet d'obtenir une plus grande quantité de chaleur d'une part et un produit final substantiellement neutre d'autre part.

25 Par substantiellement neutre, on entend un produit final dont le pH est compris entre environ 4 et environ 10, et de manière encore plus préférentielle entre environ 6 et environ 8.

30 L'imprégnation de l'acide orthophosphorique sur l'oxyde minéral de grande porosité peut être effectuée de la manière décrite dans la demande de brevet FR 0200929 déposée en France le 25 janvier 2002.

L'oxyde minéral peut être choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, la zircone ou l'oxyde de titane. De préférence on utilise la silice. Celle-ci peut être une silice de précipitation ou une silice de combustion.

35

L'oxyde minéral doit être de grande porosité. Ceci signifie que son volume poreux doit être d'au moins 1ml/g et de préférence d'au moins 3ml/g.

Lorsque l'oxyde de minéral est de la silice, il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38A, Tixosil 38D, Tixosil 38X, ou Tixosil 365 de la société RHODIA.

- 5 La quantité suffisante d'acide orthophosphorique à utiliser pour l'imprégnation correspond de préférence à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur l'oxyde minéral, c'est à dire le volume pour lequel l'oxyde minéral n'est plus capable d'absorber l'acide orthophosphorique liquide.
- 10 L'imprégnation se fait à sec, c'est à dire que l'on ajoute l'acide orthophosphorique concentré avec une burette par doses de 25 ml au goutte à goutte.

- 15 Le séchage est effectué par exemple dans une étuve à la pression atmosphérique à une température comprise entre 100 et 200°C pendant au moins 3 heures.

Le produit issu de cette étape d'imprégnation est ensuite mélangé à l'anhydride basique.

20

Lorsque l'anhydride basique est de la chaux vive (CaO), les quantités de CaO et d'acide imprégné sur l'oxyde minéral de grande porosité mises en œuvre lors du mélange sont telles que le rapport molaire Ca/P est compris entre 0,5 et 2 et de préférence d'environ 1,5.

25

Ce produit issu de l'étape de mélange est obtenu sous la forme d'une poudre, qu'il est possible de mettre en forme (extrudés, pastilles...) suivant les procédés de mise en forme couramment utilisés dans l'industrie.

- 30 Il est possible d'ajouter également à la composition auto-chauffante un ou plusieurs matériaux inertes pour réguler, typiquement retarder le taux de production de chaleur, ou simplement renforcer mécaniquement les pastilles ou granules utilisés.

La composition auto-chauffante de l'invention est activée par mise en contact avec une solution d'activation qui est une solution aqueuse. L'eau est préférée.

La solution d'activation est utilisée de préférence dans une quantité telle que la
 5 quantité d'eau soit suffisante pour permettre l'hydratation complète de l'anhydride basique. Un excès d'eau pourrait éventuellement permettre de réguler une température de chauffage obtenue trop forte par évaporation de l'eau.

10 Sans vouloir limiter l'invention à une théorie scientifique, il est probable que les réactions exothermiques mises en jeu lors de la mise en contact de cette composition auto-chauffante avec l'eau soient les suivantes dans le cas où l'anhydride basique est l'oxyde de calcium et l'oxyde minéral de grande porosité imprégné par l'acide orthophosphorique est une silice :

15

Hydratation de la chaux vive : $\text{CaO (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \text{ (s)}$
 $\Delta H = -15,6 \text{ kcal/mole CaO(s)}$

Relarguage de l'acide : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (l)} + \text{SiO}_2 \text{ (s)}$
 $\Delta H = -5,15 \text{ kcal/mole H}_3\text{PO}_4$

20 Neutralisation : $2 \text{ H}_3\text{PO}_4 \text{ (l)} + 3 \text{ Ca(OH)}_2 \text{ (s)} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ (s)} + 6 \text{ H}_2\text{O}$

$\Delta H = -77,1 \text{ kcal/mole Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ (s)}$

D'où la réaction globale : $3 \text{ CaO} + 2\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2$
 $\Delta H = -134,2 \text{ kcal/mole Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ (s)}$

25

Ainsi, lorsque l'on ajoute de l'eau à la composition auto-chauffante de l'invention selon un rapport composition/eau compris entre 0.5 et 2 et de préférence d'environ 1, dans une enceinte isolante et fermée, la température au sein de la composition peut atteindre une température voisine de 100°C en quelques
 30 minutes.

La présente invention a ainsi également pour objet l'utilisation de la composition obtenue pour le chauffage d'aliments solides ou liquides sans apport extérieur

d'énergie. Cette utilisation peut se faire dans un dispositif prévu à cet effet tel que décrit par exemple dans le document US 5,935,486 incorporé par référence.

5 En outre, on peut ajouter à l'eau ou à la solution aqueuse utilisée une substance antigel comme par exemple du chlorure de calcium ou du propylène glycol. Ceci peut être très avantageux dans le cas d'utilisation du dispositif auto-chauffant dans des conditions de températures très basses.

10 Il est possible également d'utiliser un moyen de générer de l'eau pour obtenir la solution d'activation. Ce moyen de générer de l'eau peut inclure notamment le chauffage d'un hydrate qui relargue de l'eau ou le relargage d'eau obtenu en cassant une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

15 D'autres aspects et avantages des produits objets de l'invention apparaîtront à la lumière des exemples qui sont présentés ci-dessous à titre illustratif et nullement limitatif.

20 **Exemple 1 : Exemple de préparation d'un mélange entre silice de grande porosité imprégnée par de l'acide phosphorique concentré et une chaux vive (CaO) selon l'invention**

La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée Tixosil 38A de la société RHODIA ayant un volume poreux de 3,2 ml/g.

25 L'acide orthophosphorique utilisé est H_3PO_4 à 85% normapur de marque Prolabo réf. 20624295 ($M_{H_3PO_4} = 98$ g/mol, $d = 1,7$ g/ml).

La quantité suffisante d'acide orthophosphorique concentré à utiliser pour l'imprégnation correspond de préférence à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur la silice c'est à dire le volume pour lequel on obtient la

30 saturation de la silice.

Pour une masse de silice de 50g on devra utiliser en théorie $3,2 \times 50 = 160$ ml de H_3PO_4 à 85% soit, $1,7 \times 160 = 272$ g de H_3PO_4 à 85% (ou 231,2g de H_3PO_4 pur).

L'imprégnation se fait à sec, c'est à dire que l'on ajoute l'acide concentré avec une burette par doses de 25 ml au goutte à goutte.

Le volume maximum atteint imprégné est de 134ml.

- 5 La différence entre les 160ml théoriquement utilisables et les 134ml utilisés en pratique provient de la viscosité de l'acide qui est plus importante que celle de l'eau.

- 10 Ensuite on procède au séchage de la silice imprégnée dans une étuve à pression atmosphérique à 150°C pendant une nuit.

La chaux vive utilisée est une chaux CaO à 92% de Prolabo, $M = 56 \text{ g.mol}^{-1}$, réf. 22.645.360.

On pèse 2.43 g de CaO et 3.57 g de silice imprégnée par l'acide.

- 15 Le mélange physique des deux poudres est effectué dans un mortier.

Exemple 2 :Exemple de test

6 grammes de la poudre autochauffante sont placés dans le fond d'un DEWAR.

- 20 Un thermocouple relié à un système d'acquisition est placé au cœur de la poudre. Après 10 minutes nécessaire à la stabilisation de la température, on déclenche l'arrivée de 3 g d'eau sur la poudre et on enregistre une courbe Température = f(temps).

- 25 L'exploitation de cette courbe nous permet d'accéder à la température maximale atteinte par le système auto-chauffant (dans le cas présent cette température maximale est de 97,3 °C), ainsi qu'à la vitesse de montée en température (ici la vitesse de montée en température est de 2,3 °C/seconde).

- 30 Ces résultats mettent en évidence la grande efficacité de la composition selon l'invention.

Revendications

- 5 1- Composition auto-chauffante comprenant un mélange d'une poudre d'un oxyde minéral de grande porosité imprégné par une quantité suffisante d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) avec une poudre d'anhydride basique.
- 10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'anhydride basique est un oxyde basique partiellement hydraté de métaux choisi parmi Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , MgO , CaO , SrO , BaO ou leurs mélanges.
- 3- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'anhydride basique est de l'oxyde de calcium (CaO).
- 15 4- Composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les proportions de H_3PO_4 et d'anhydride basique sont proches des quantités stoechiométriques de la réaction de neutralisation
- 20 5- Composition selon la revendication 3 et 4, caractérisée en ce que les quantités de CaO et d'acide orthophosphorique imprégné sur l'oxyde minéral de grande porosité mises en œuvre lors du mélange sont telles que le rapport molaire Ca/P est compris entre 0,5 et 2.
- 25 6- Composition selon la 5, caractérisée en ce que les quantités de CaO et d'acide orthophosphorique imprégné sur l'oxyde minéral de grande porosité mises en œuvre lors du mélange sont telles que le rapport molaire Ca/P est d'environ 1,5.
- 30 7- Composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'imprégnation de l'acide orthophosphorique sur l'oxyde minéral de grande porosité est effectuée à sec et suivie d'un séchage
- 35 8- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'oxyde minéral a un volume poreux d'au moins 1ml/g et de préférence d'au moins 3ml/g.

9- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'oxyde minéral peut être choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, la zircone ou l'oxyde de titane.

5

10- Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'oxyde minéral est de la silice.

10

11- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la quantité suffisante d'acide orthophosphorique à utiliser pour l'imprégnation correspond à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur l'oxyde minéral, c'est à dire le volume pour lequel l'oxyde minéral n'est plus capable d'absorber l'acide orthophosphorique liquide.

15

12- Utilisation de la composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 11 pour le chauffage d'aliments solides ou liquides.

20

13- Utilisation de la composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'on ajoute de l'eau à ce produit selon un rapport composition/eau compris entre 0.5 et 2.

14- Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'on ajoute de l'eau à ce produit selon un rapport composition/eau d'environ 1.